

## PHOTOMASK BLANK AND PHOTOMASK

Patent Number: **JP2039153**  
Publication date: **1990-02-08**  
Inventor(s): **MURAKI AKIRA**  
Applicant(s): **TOPPAN PRINTING CO LTD**  
Requested Patent:  **JP2039153**

Application Number: **JP19880191260 19880729**

Priority Number(s):

IPC Classification: **G03F1/08; H01L21/027**

EC Classification:

Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To restrain the variance of the inner surface dimension by laminating a specific layer for facilitating the detection of an etching termination, a specific light shielding layer and a specific reflection preventing layer in that order on a transparent substrate.

**CONSTITUTION:** A photomask or a photomask blank is constituted by laminating following layers in a numeral order on the transparent substrate 1. The layer 2 for facilitating the detection of an etching termination consists of a compound of Cr, C, F, O and N. The light shielding layer 3 consists of a compound of Cr, C, and F: F<=1% and C<=7% in their element ratios. The reflection preventing layer 4 consists of a compound of Cr, C, F, O and N: N and O are higher than that of the layer 2, and C and F are higher than that of the layers 2 and 3 in their element ratios, respectively. Under this constitution, the etching termination is easily detected, the over-etching time is minimized to minimum, and the variance of the inner surface dimension is restrained to minimum.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

## ⑪公開特許公報(A) 平2-39153

⑫Int.Cl.

G 03 F 1/08  
H 01 L 21/027

識別記号

G 7204-2H

⑬公開 平成2年(1990)2月8日

7376-5F H 01 L 21/30 301 P

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭発明の名称 フォトマスクブランク及びフォトマスク

⑮特 願 昭63-191260

⑯出 願 昭63(1988)7月29日

⑰発明者 村木 明良 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

⑱出願人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

## 明細書

## 1. 発明の名称

フォトマスクブランク及びフォトマスク

## 2. 特許請求の範囲

(1) 透明基板上に下から順に下記(1) (2) (a) の各層を積層して成るフォトマスクブランク。

(1) CrとCとFとOとNの化合物よりなるエッチング終点検出容易化層

(2) 元素比率1%以下のFと元素比率7%以下のCを含むCrとCとFの化合物よりなる遮光層

(a) NとOの元素比率が(1) 層と異なり、しかもCとFの元素比率が(1) (2) 層よりも高いCrとCとFとOとNの化合物よりなる反反射防止層

(2) 透明基板上に下から順に下記(1) (2) (b) の各層を積層してバターン化して成るフォトマスク。

(1) CrとCとFとOとNの化合物よりなるエッチャリング終点検出容易化層

(2) 元素比率1%以下のFと元素比率7%以下のCを含むCrとCとFの化合物よりなる遮光層

(a) NとOの元素比率が(1) 層と異なり、しかもCとFの元素比率が(1) (2) 層よりも高いCrとCとFとOとNの化合物よりなる反反射防止層

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、IC、LSI等の精密なフォトリソ技術に用いられるフォトマスクに係る。

## &lt;従来技術&gt;

裏面反反射防止層としては、CrとOとNの化合物のものがある。また、遮光層としてはCrとCとNあるいはCrとCの化合物のものがある。最下層のエッチャリング終点検出容易化層は、その目的で使用しているものはないが、CrとNの化合物の例がある。

また、フォトマスクにFを用いる例として、特開昭62-280742に遮光層にCrとFの化合物の例が載っている。

## &lt;発明が解決しようとする課題&gt;

エッチャリング終点の検出が容易で無い事によって生じる、オーバーエッテン時間のバラツキ、田内

のエッチング進行のバラツキによって、面内寸法バラツキを小さくする事ができない。

本発明は、上述の問題点に鑑み、面内寸法のバラツキをおさえようとするものである。

＜問題を解決するための手段＞

フォトマスクもしくはフォトマスクブランクの構造を透明基板上に下から順に下記(i) (ii) (iii) を積層する。

(i) Cr と C と F と O と N の化合物よりなるエッチング終点後出容易化層

(ii) 元素比率 1% 以下の F と元素比率 7% 以下の C を含む Cr と C と F の化合物よりなる遮光層

(iii) N と O の元素比率が(i) 層と異なり、しかも C と F の元素比率が(i) (ii) 層よりも高い Cr と C と F と O と N の化合物よりなる反射防止層

＜作用＞

基板の酸化窒化クロム層のエッチングレート(速さ)は、50~140 Å/sec と、Cr と C あるいは Cr と C と N の化合物層の 12 Å/sec 両者に比べ、4~11 倍速い。

に対する様な大きい値でなく、非常に小さくなる現象を利用している。これは、膜がエッチングされて、その断面が露出すると、その因で、膜が緩和されてしまい、本来の酸化窒化クロムの化学的安定性が出て、エッチングされ難くなると、解説できる。

フォトマスクブランクの表面酸化窒化クロムについて、電子線回折像をとると、Cr<sub>2</sub>N のリングパターンが観察される。一方、オージュ電子分光法で元素分析すると、元素比率で 40% 以下の Cr と、30% 以下の N と 30% 以下の O がある事が分かる。透過電子顕微鏡で 500 Å 程度の膜厚のこの Cr と O と N の化合物層を観察すると、数 10 人の不規則な島状のドメインとその間を埋めている何らかの物質がある事が分かる。この事から、Cr と O と N の化合物は、数 10 人の Cr<sub>2</sub>N 微結晶がアモルファスのクロムオキシナイトライドの中に埋いているものと考えられる。膜の応力および膜は、Cr<sub>2</sub>N 微結晶あるいはアモルファスオキシナイトライド中にあるか、分からぬが、そのどちらか、あるいは

ところが、サイドエッチング量は、相対的に最も小さい。エッチング液に曝露される時間は、及面酸化窒化クロム層が最も長い事も合わせると、サイドエッチレートは、下地の Cr と C もしくは Cr と C と N との化合物層などより小さい事を示している。

つまり、Cr と O と N の化合物層は、膜厚方向のエッチングレートよりサイドエッチングレートの方がはるかに小さい事を示している。

この現象に注目し、この層を最下層のエッチング終点後出層に用いる事により、終点後出を非常に容易にする事ができた。しかも、その層のサイドエッチング量は、極めて小さくする事ができた。

本発明は、上記現象の応用である。上記現象は、次の用に理解できる。すなわち、物質の亞、特にアモルファス物質の亞と、エッチングレートの関係は、一層に、膜が大きい層、エッチングレートが大きくなる事が分かっている。

本発明では、エッチングが進み、断面面が露出した場合、もはやエッチングレートは、膜厚方向

は双方にあると考えられる。

N、O を各々 30% 前後含んでいる Cr 層であるので、かなり大きい圧縮応力があると考えられる。この層がエッチングで分断されると、応力がその端面から緩和されるのは明らかである。この事により、少なくとも、断面(全体)の応力は緩和され、膜が小さくなる事により、エッチングレートが小さくなると考える事ができる。

本発明は、もう一つの現象を巧みに利用している。それは、クロム系の材料、Cr、Cr<sub>2</sub>N、Cr と O、Cr と O と N の各化合物、NiCr といったものを積層した時に起こる現象である。硝酸第 2 セリウムアンモニウムエッチャント中で、これらのガラス上へのスパッタ膜と Pt 電極の電位差を計測すると、Pt を基準として、すべてのポテンシャルが測定され、その絶対値は  $|P_{Pt}| > |P_{Cr}| > |P_{Cr_2N}| = |P_{CrO}| = |P_{Cr_2O_3}| \geq |P_{NiCr}|$  なる関係が見出される。いま、2 層を積層して、エッチングする場合、ポテンシャルの絶対値が大きいほうを下地にすると、下地は單層でエッチングされる時

より遅く、上層は速に遅く、エッチングされる。一方、ボテンシャルが小さい層を下地にした時は、單層の時と同等のエッティングレートを示す。

この現象により、NiCrは上記エッティング中で、Crより遅くエッティングされるが、Crの下引き層にして、その2層間をエッティングすると、クロムと同様以下になってしまふため、エッティング終点検出層には使えなかった。

即ち、エッティング終点検出層としては、單層でのエッティングレートがCrより速いだけでなく、上記ボテンシャルの絶対値が小さい、CrとN、CrとO、CrとOとNの化合物などを下引き層にする必要がある。

本発明は、以上の様な如見に加え、更に耐熱性向上と、エッティング速度の調整のため、全層に亘り、CとPを添加している。最上層には、下地に比して、薄くC、Pを添加し、最下層には、厚くした。更に、中間の遮光層には、光吸収係数の低下が小さいFが1%以下、Cが7%以下なる濃度で添加する。

堆積した。この結果、エッティング終点検出容易化層(4)が得られた。次に、排気後同様に、Ar100ccs/CF<sub>4</sub>0.2ccsを導入し、同電力密度でスパッタし、CrとCとFの化合物層である遮光層(5)を540nm厚得た。最後にCrとCとFとOとNの化合物層を0.1ccsに条件変更して、スパッタし、200nmの膜厚の反対防止層(6)を得。第1図の様なフォトマスクブランクを得た。

このフォトマスクブランクに、フォトレジストOFPR-800をコーティングし、通常に工程にて、第2図の様なレジストパターンを得た。通常の工程で125°C30分のガストベークを施した後、硝酸第2セリウムアンモニウム系エッチャントにて、エッティングした。エッティングの抜け方は、目で見て分かるがそれを直接表現する方法は無い。明らかに従来のブランクよりも終点の検出が容易になっているが、数値で表すため、一定寸法の幅の面積のバラツキ値で表現する。すなわち、設計上同一寸法の部分をとり、両端(5°)を含む25ヶ所を測定したところ、その標準偏差として、3.0-0.05

また、最下層には、最上層よりも、多量のN、Oを添加する事で、光吸収を小さくする。この事により、両面低反射使用のブランクと区別する事ができる。あるいは、逆に、N、O濃度を低下させて、反射をよりノイタリックにする事もできる。

#### <実施例>

導融石英基板をクロロに浸漬後、純水中で水洗いし、スピナーで水切り後、クリンオーブンで110°C30分間乾燥した。その透明基板(1)をインラインスパッタ装置にセットした。この装置は、仕込み室、加熱室、スパッタ室、冷却室、取出し室より成っており、スパッタ室には、2つのCrターゲットがあり、高周波マグネットロンスパッタにて、スパッタを行う。基板は、加熱室で80°Cに加熱された後、スパッタ室に入る。スパッタ室は、予め1.5×10<sup>-4</sup>Torr以下に排気後、Arおよび、その他必要なガスが導入される。まず、Ar+CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>(全流量約100ccs、Ar/CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=88Scs/s:2/2/10)で、ターゲット放電力密度2.2eV/cm<sup>2</sup>でスパッタした。トレースピードは、200nmになる

~0.08mmであった。これは、現状3.0-0.1mm前後から改善されていることを示している。尚、最小寸法測定には、ELA(ELION製)を用いた。

#### <発明の効果>

本発明によりエッティング終点の検出が容易となり、オーバーエッティング時間は最小に留める事が出来る。従ってオーバーエッティングによるサイドエッティングにより変化する面内寸法のバラツキを最小におさえる事が出来るフォトマスクブランクを得た。

また、完成品としてのフォトマスクも精度が向上し、品質が向上した。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例を示すフォトマスクブランクの部分断面図。第2図は本発明の一実施例を示すフォトマスクの部分断面図である。

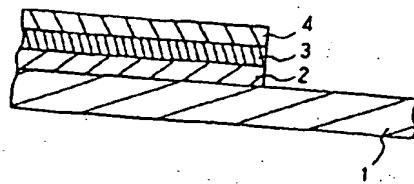
1…透明基板

2…エッティング終点検出容易化層

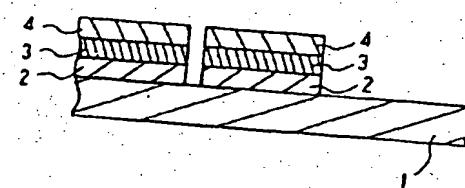
3…遮光層

特開平2-39153(4)

特許出願人  
凸版印刷株式会社  
代表者 井木和夫



第1図



第2図